

09/926,671

PCT/JP01/02885

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.04.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 2月22日

REC'D 15 JUN 2001

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-046727

出 願 人
Applicant(s):

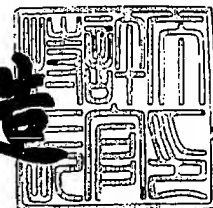
日本真空技術株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 5月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3037380

特 2 0 0 1 - 0 4 6 7 2 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 K000331
【提出日】 平成13年 2月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 21/316
【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 5 - 9 - 7 日本真空技術株式
会社 筑波超材料研究所内

【氏名】 田中 千晶

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 5 - 9 - 7 日本真空技術株式
会社 筑波超材料研究所内

【氏名】 村上 裕彦

【特許出願人】

【識別番号】 000231464
【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地
【氏名又は名称】 日本真空技術株式会社

【代理人】

【識別番号】 100060025
【住所又は居所】 東京都港区新橋 2 丁目 1 6 番 1 号ニュー新橋ビル 7 0 3
【弁理士】
【氏名又は名称】 北村 欣一

【選任した代理人】

【識別番号】 100092381
【住所又は居所】 東京都港区新橋 2 丁目 1 6 番 1 号ニュー新橋ビル 7 0

3

【弁理士】
【氏名又は名称】 町田 悦夫

特2001-046727

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012449

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806324

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 疎水化多孔質 SOG 膜の作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機シランと、水と、アルコールとを含む有機シラン液を用い、該有機シランを酸加水分解またはアルカリ加水分解に付し、界面活性剤の存在下で加熱処理することにより多孔質 SiO_2 膜を得、次いで、CVD法またはスパッタ法により、得られた多孔質膜の表面に SiO_2 膜、 SiN_x 膜または SiO_xN_y 膜のいずれかを形成し、該表面をキャップすることを特徴とする疎水化多孔質 SOG 膜の作製方法。

【請求項 2】 前記有機シランが加水分解可能な有機オキシシランであり、界面活性剤が陽イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 記載の疎水化多孔質 SOG 膜の作製方法。

【請求項 3】 前記有機シランが TEOS または TMOS であり、界面活性剤がラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、 n -ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルエチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、またはメチルドデシルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドなどから選ばれたハロゲン化アルキルトリメチルアンモニウム系陽イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の疎水化多孔質 SOG 膜の作製方法。

【請求項 4】 前記有機シラン 1 モルに対して、水 8～15 モル、酸加水分解またはアルカリ加水分解のための酸やアルカリ 0.5～1.5 モル、界面活性剤 0.1～0.4 モルを用いることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の疎水化多孔質 SOG 膜の作製方法。

【請求項 5】 有機シランと、水と、アルコールと、酸またはアルカリとを混合し、さらに界面活性剤を添加した有機シラン液を半導体基板上にスピコー

トし、加熱処理して、該水、アルコール、界面活性剤を蒸発せしめることにより多孔質 SiO_2 膜を得、次いで、CVD法またはスパッタ法により、得られた多孔質膜の表面に SiO_2 膜、 SiN_x 膜または SiO_xN_y 膜のいずれかを形成し、該表面をキャップすることを特徴とする疎水化多孔質SOG膜の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質SOG膜の作製方法、特に疎水化多孔質SOG膜の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、LSIの分野において銅(Cu)配線が導入されると共に、配線構造や層間絶縁膜などについての研究開発が行われている。Cu配線を用いるだけでは配線遅延を効果的に減少することが困難であるため、半導体プロセスにおいて層間絶縁膜として低比誘電率酸化物膜(SiO_2 膜)を用い、さらに、比誘電率の低い膜を得るという観点から、この酸化物膜を多孔質にすることが提案されている。例えば、従来のSOG(spin on glass)の塗布法を利用して、無機SOGのシリル化により低比誘電率の多孔質 SiO_2 膜を形成することが提案されている。また、プラズマCVDを利用し、有機シランを用いてプラズマ重合し、低比誘電率の SiO_2 膜を形成することも提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来の方法による SiO_2 膜の形成後に、CVDプロセスなどの半導体プロセスにおいてその上にさらに膜を積層させると、比誘電率が上昇してしまうという問題がある。無機SOGを用いて形成した多孔質 SiO_2 膜の場合は、空孔の径が大きくなり過ぎてしまい、微細な細孔を形成して比誘電率を低い値にすることが困難であること、また、有機シランを用いて形成した SiO_2 膜の場合は、膜質の点で十分でなく、また、耐熱温度が低い(450℃以下)という問題もある。

【0004】

そこで、本発明者らは、上記従来技術の欠点を解消するために、低比誘電率の層間絶縁膜であって、この層間絶縁膜形成後のCVDプロセスなどによりその上にさらに膜を積層させても、比誘電率が変化しない多孔質SOG膜の作製方法について平成12年4月3日付けで特願2000-101478号として特許出願した。しかしながら、この場合、得られた多孔質 SiO_2 膜では、その空孔が基板に対して垂直に配向しているので、膜表面からの水蒸気などの水分の侵入が問題になることがある。また、無機SOG膜は多量のOH基を含んでいるため、焼成後でも未反応のOH基が残留することがあるので、この残留OH基に雰囲気中の水分が吸着し、Alなどの配線を腐食するという問題もある。

【0005】

本発明は、上記従来技術の欠点を解消すると共に、膜表面からの水分の侵入を防ぎ、吸湿を抑えた、低比誘電率の層間絶縁膜であって、この層間絶縁膜形成後のCVDプロセスなどによりその上にさらに膜を積層させても、比誘電率が変化しない疎水化多孔質SOG膜の作製方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、層間絶縁膜の比誘電率は低い程好ましいという観点から、スピコート法により低比誘電率の多孔質 SiO_2 膜を得るために、各種材料を選択し、好適な材料および反応条件を見出すべく鋭意開発を行うと共に、得られた膜の吸湿を抑えるべく鋭意開発を行ってきた。その結果、有機シランを用いる反応系に界面活性剤を添加することにより、多孔質 SiO_2 膜を得、次いで、この多孔質膜の表面を特定の材料からなる膜でキャップする、すなわち被覆することにより、比誘電率が低く、膜形成後の半導体プロセスにおいて積層膜を形成しても比誘電率に変化のない疎水化された多孔質 SiO_2 膜を得ることに成功し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

本発明の疎水化多孔質SOG膜の作製方法は、有機シランと、水と、アルコールとを含む有機シラン液を用い、該有機シランを酸加水分解またはアルカリ加水

分解に付し、界面活性剤の存在下で加熱処理することにより多孔質 SiO_2 膜を得、次いで、CVD法またはスパッタ法により、得られた多孔質膜の表面に SiO_2 膜、 SiN_x 膜または SiO_xN_y 膜のいずれかを形成し、該表面をキャップすることからなる。これにより、多孔質膜の吸湿が抑えられると共に、後工程の半導体プロセスにおいて積層膜を形成しても比誘電率に変化のない疎水化多孔質 SiO_2 膜を得ることができる。

【0008】

有機シランは、TEOS（テトラメチルオルソシリケート）またはTMOS（テトラメトキシシラン）などのような加水分解可能な有機オキシシランであり、界面活性剤は、陽イオン性界面活性剤、特にラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、 n -ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルエチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、またはメチルドデシルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドなどから選ばれたハロゲン化アルキルトリメチルアンモニウム系陽イオン性界面活性剤であることが好ましい。

【0009】

各原料の使用量は、有機シラン1モルに対して、水8～15モル、酸加水分解またはアルカリ加水分解のための酸やアルカリ0.5～1.5モル、界面活性剤0.1～0.4モルを用いることが好ましい。水が8モル未満であると得られる膜の比誘電率が小さくならず、15モルを超えると SiO_2 の固体が析出する。酸やアルカリが0.5モル未満であると所定の反応が進行せず、1.5モルを超えると反応系が固まってしまう。界面活性剤が0.1モル未満であると得られる膜の比誘電率は高くなり、0.4モルを超えると膜質が悪くなる。なお、アルコールは、反応液全体の濃度を調整するために添加されるものであり、反応液の粘性に応じて、塗布しやすいように、その量を調節して添加される。

【0010】

また、本発明の疎水化多孔質SiO₂膜の作製方法は、有機シランと、水と、アルコールと、酸またはアルカリとを混合し、さらに界面活性剤を添加した有機シラン液を半導体基板上にスピコートし、加熱処理して、該水、アルコール、界面活性剤を蒸発せしめることにより層間絶縁膜としての多孔質SiO₂膜を得、次いで、CVD法またはスパッタ法により、得られた多孔質膜の表面にSiO₂膜、SiN_x膜またはSiO_xN_y膜のいずれかを形成し、該表面をキャップすることからなる。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の疎水化多孔質SiO₂膜の作製方法は、上記したように、有機シランと、水と、アルコールとを含む有機シラン液を用い、これを酸加水分解またはアルカリ加水分解に付することにより得た液に界面活性剤を添加したものを、半導体基板上に塗布し、界面活性剤の存在下で加熱して、水、アルコール、界面活性剤を蒸発させながら、また、反応系にその他の有機物質などが含まれている場合にはその物質を取り除くことにより、多孔質SiO₂膜を得、次いで、CVD法またはスパッタ法により、得られた多孔質膜の表面に疎水性の膜を形成し、該表面をキャップするものである。界面活性剤が蒸発するにつれて、膜内に多数の空隙部分（空隙率：約60%以上）が生じ、かくして多孔質となり、また、この多孔質膜を特定の膜でキャップすることにより水分の侵入を抑えることが可能となる。

【0012】

原料シランとしては、上記したような分解可能な有機オキシシランであれば、特に制限されることなく用いられる。アルコールとしては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒であれば、特に制限されることなく用いられる。加水分解は、酸による加水分解であってもアルカリによる加水分解であってもよく、その加水分解のために、硝酸や塩酸などの無機酸、ギ酸などの有機酸、アンモニアなどのアルカリを用いることができる。界面活性剤としては、上記したようなハロゲン化アルキルトリメチルアンモニウム系陽イオン性界面活性剤を用いることが好ましい。その他の界面活性剤として、例えばジメチ

ルデシルベンジルアンモニウムクロライド、ジエチルドデシルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルドデシルアンモニウムブロマイド、アリルジブチルドデシルアンモニウムブロマイド、ジエチルアセトニルドデシルアンモニウムクロライドなどを用いることもできる。

【0013】

上記原料の使用量は、上記したように、原料有機シラン1モルに対して、水については8～15モルであり、酸やアルカリについては0.5～1.5モルであり、界面活性剤については0.1～0.4モルであることが好ましい。この界面活性剤の使用量と加熱処理条件とを適宜選択することにより、所望の比誘電率を有する多孔質 SiO_2 膜を選択的に作製することが可能である。

【0014】

上記したようにして得られた有機シラン液を半導体基板上に通常のスピンコート法などの塗布方法により塗布し、次いで公知の赤外線加熱炉などを用いて加熱処理し、水-アルコール系溶媒、および界面活性剤その他の有機物質などを蒸発せしめ、多孔質 SiO_2 膜を作製する。この場合の加熱処理条件は、該溶媒および界面活性剤などを蒸発せしめ、多孔質膜を得ることができる条件であれば、特に制限はない。比誘電率の低い多孔質膜を得るためには、好ましくは、空气中で200～350℃程度の温度で処理して主として溶媒を蒸発せしめ、次いで、例えば $100 \sim 10^{-5} \text{Pa}$ 程度の真空中、界面活性剤その他の有機物質などを蒸発させることのできる温度（例えば、250～500℃）で、得られる多孔質膜の構造が破壊されない時間の間処理すればよい。

【0015】

このようにして得られた多孔質膜について、次のように膜側面からの吸湿性について確認試験を行った。 Si 基板上に作製した多孔質 SiO_2 膜の上面、側面をポリイミド膜により被覆した。ポリイミド膜で被覆した2つのサンプルのうち一方のサンプルの4辺を切り落として多孔質 SiO_2 膜の断面を出した。被覆した状態のままのものと、多孔質 SiO_2 膜の断面を出したサンプルとを同一条件で吸湿試験を行い、試験後の比誘電率を比較することで多孔質 SiO_2 膜側面からの吸湿の有無をみた。その結果、ポリイミド膜で被覆したままのサンプルと、

側面を切り落として多孔質 SiO_2 膜の断面を出したサンプルの吸湿試験後の比誘電率に差が認められなかったことから、多孔質 SiO_2 膜の側面には空孔の出口はなく、この多孔質 SiO_2 膜の空孔は、基板に対して垂直に配向していることが分かる。

【0016】

次いで、上記多孔質膜上に、CVD法またはスパッタ法により、例えば膜厚100nm以下の SiO_2 膜、 SiN_x 膜または SiO_xN_y 膜のいずれかを形成し、該多孔質膜表面をキャップする。キャップ層の膜厚が厚すぎると、キャップされた絶縁膜が厚くなりすぎてしまい、薄膜化の方向に進んでいる半導体プロセスの技術の流れに逆行するという問題がある。従って、吸湿性を抑えることの可能な膜厚を考慮しながらできるだけ薄くすることが好ましい。また、キャップ層は一層でもよいし、複数層設けてもよい。

【0017】

このようにして得られた疎水化多孔質 SiO_2 膜について、アルミ電極などの電極を蒸着して比誘電率を測定すると、本発明の目的に合った疎水化多孔質SOG膜が得られていることがわかる。すなわち、上記の方法により多孔質 SiO_2 膜表面にキャップ層を形成することで、多孔質膜への水分の侵入のない、疎水化処理した多孔質SOG膜が得られる。さらに、疎水化処理した多孔質SOG膜上に他の膜を積層させても、多孔質 SiO_2 膜の比誘電率の上昇がほとんどない層間絶縁膜が得られる。

【0018】

上記したように、好ましくはTEOSまたはTMOSなどの有機シランを用いると、例えば空隙率60%以上の低比誘電率の層間絶縁膜を作製することが可能である。空隙率が高くなるに従って、例えば80%程に達すると、絶縁膜を構成する材料の物性に基づく比誘電率に対する寄与は少なくなり、空気の影響が支配的になるため、低比誘電率の層間絶縁膜が得られる。このような観点から、有機シランの代わりに加水分解可能なアルコキシドを用いても、有機シランの場合と同様に、低比誘電率層間絶縁膜としての疎水化多孔質膜を作製することができる。このようなアルコキシドとしては、例えば、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$

)₄などの周期表4A族に属するTi、Zrなどのアルコラートが用いられ得る。

【0019】

【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

(実施例1)

多孔質SiO₂膜作製のための反応液を調製する原料として、TEOS1モルに対して、硝酸0.7モル、H₂O12モル、エタノール15モル、所定量の界面活性剤を用い、多孔質SOG膜用のSiO₂液を調製した。界面活性剤として、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド(関東化学(株)製、商品名:CTAC1)を、TEOS1モルに対して0.1、0.15、0.2、0.25モル添加して、塗布液を調製した。半導体基板(試料番号A~H)上に各塗布液を3000回転/分の条件でスピコートした。公知の赤外線加熱炉を用いて、塗布された各基板を表1に示すように、最初、空气中200~400℃で処理し、次いで、100~10⁻⁵Paの雰囲気中400℃で焼成処理し、多孔質SiO₂膜を得た。この場合、最初の処理温度200℃から次工程の処理温度400℃へと昇温する時間を60分とし、その他の場合も同じ昇温速度とした。この昇温速度は特に制限される訳ではないが、得られた膜の膜質について、膜荒れが少なく、リーク電流も小さな値となるような範囲であればよい。また、真空焼成中の保持時間は膜構造の破壊が生じない範囲であればよく、本実施例では30分間保持して焼成した。

【0020】

次いで、得られた多孔質SiO₂膜(膜厚:0.5μm)の表面に、CVD法またはスパッタ法により、SiO₂膜、SiN_x膜またはSiO_xN_y膜(膜厚:50nm)を形成し、該多孔質膜の表面をキャップした。

【0021】

このようにして得られた疎水化多孔質SiO₂膜について、アルミ電極を蒸着した後、HP社製比誘電率測定装置(RF IMPEDANCE ANALYZER 4191A)を用いて比誘電率を測定した。得られた比誘電率を表1に示す。

【0022】

【表 1】

試料 番号	最初の加熱 処理(℃)	次工程の加 熱処理(℃)	界面活性剤/T EOS (モル比)	比誘電率A (ϵ/ϵ_0)	比誘電率B (ϵ/ϵ_0)
A	200	400	0.1	3.8	4.0
B	200	400	0.15	3.2	3.4
C	200	400	0.2	2.0	2.3
D	200	400	0.25	1.5	1.7
E	250	400	0.25	1.5	1.8
F	300	400	0.25	2.5	2.7
G	350	400	0.25	3.2	3.4
H	400	400	0.25	4.1	4.4

表 1 中、比誘電率 A は、多孔質膜を形成した後、疎水性膜をキャップすることなくアルミ電極を蒸着した試料について測定したものであり、また、比誘電率 B は、多孔質膜を形成した後、疎水性膜をキャップしたものにアルミ電極を蒸着した試料について測定したものである。

【0023】

表 1 から明らかなように、空气中 200～350℃で処理し、次いで真空中 400℃で処理した場合、1.0～4.0 の範囲内の低い比誘電率 A を有する SOG 膜が得られ、また、比誘電率 B もほとんど変化しなかった。さらに、得られた疎水化多孔質 SOG 膜は、該膜の形成後にその上にさらに膜を積層させた場合も、比誘電率の上昇がほとんどなかった。

【0024】

上記実施例に従って基板上に多孔質 SOG 膜を作製した場合と、従来技術（無機 SOG のシリル化による方法）により基板上に多孔質 SiO_2 膜を作製した場合とについて、走査型電子顕微鏡（SEM）によりその断面写真（図 1）をとり、各多孔質膜の膜質状態を観測した。この SEM 像から、従来膜の場合、大きな径の空孔（数 nm～数十 nm）が観測されたが（図 1(A)）、本発明の SOG 膜では極めて小さな空孔であり、実際、SEM 観測できない 1 nm 以下の空孔であることがわかる（図 1(B)）。

【 0 0 2 5 】

また、界面活性剤として、 n -ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドの代わりにラウリルトリメチルアンモニウムクロライド（花王（株）製、商品名：コータミン 2 4 P）を使用した場合も、上記と同様な結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

（A） 従来技術に従って得られた多孔質膜の断面についての走査型電子顕微鏡（SEM）写真。

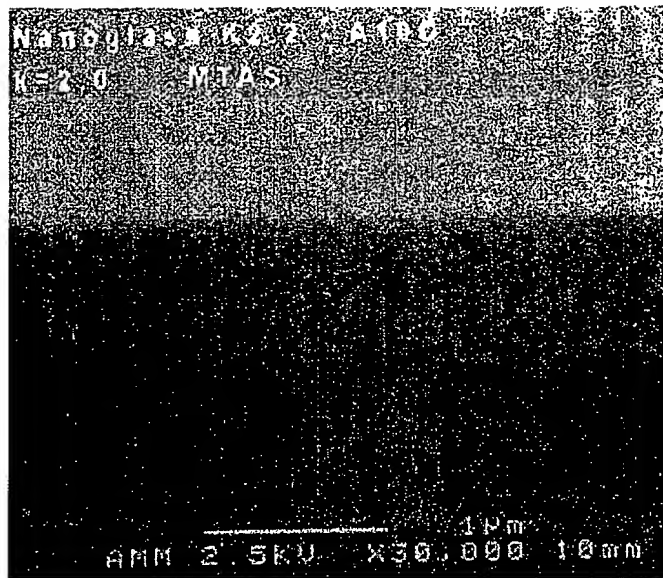
（B） 本発明に従って得られた多孔質膜の断面についての走査型電子顕微鏡（SEM）写真。

特2001-046727

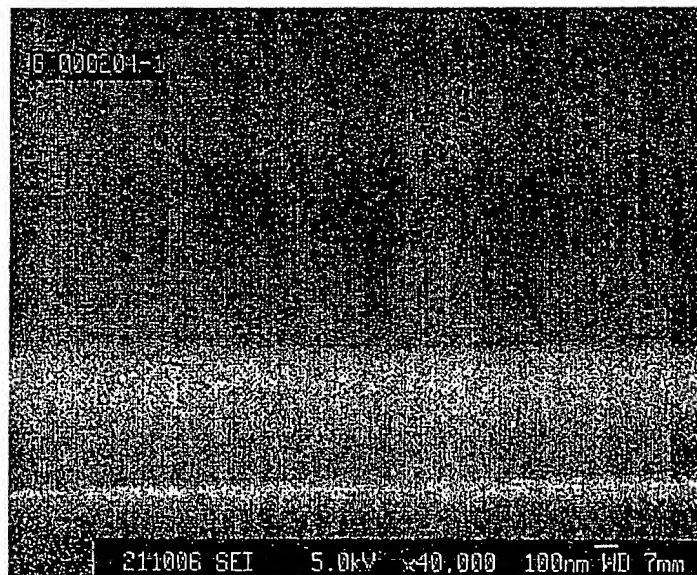
【書類名】 図面

【図1】

(A)



(B)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 膜表面からの水分の侵入を防ぎ、吸湿を抑えた、低比誘電率の層間絶縁膜であって、この膜形成後のCVDプロセスなどによりその上にさらに膜を積層させても、比誘電率が変化しない疎水化多孔質SOG膜の作製方法の提供。

【解決手段】 有機シランと、水と、アルコールとを含む有機シラン液を用い、該有機シランを酸加水分解またはアルカリ加水分解に付し、界面活性剤の存在下で加熱処理することにより多孔質 SiO_2 膜を得、次いで、CVD法またはスパッタ法により、得られた多孔質膜の表面に SiO_2 膜、 SiN_x 膜または SiO_xN_y 膜のいずれかを形成し、該表面をキャップする。

【選択図】 図1

特2001-046727

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000231464]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
氏 名 日本真空技術株式会社